第 36 卷　第 3 期　中国腐蚀与防护学报　Vol.36 No.3
2016年 6 月　Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection　Jun. 2016

磷酸对氯乙烯-丙烯酸共聚物带锈涂层防腐性能的影响

王思齐[1]　祝郦伟[2]　刘福春[1]　韩恩厚[1]　王震宇[1]　钱洲亥[2]

1. 中国科学院金属研究所 环境腐蚀研究中心　沈阳　110016;
2. 国网浙江省电力公司电力科学研究院　杭州　310014

摘要: 制备了一种以氯乙烯-丙烯酸共聚物为成膜物质,磷酸作为转化剂的转化型带锈涂料,通过对添加不同质量分数磷酸的涂料样板进行盐雾实验、电化学测试及分析,研究了磷酸含量对带锈涂料性能的影响。通过涂层表面的微观分析,研究了磷酸与铁锈之间的反应情况。结果表明:磷酸主要与铁锈中较活泼的纤铁矿反应,将其转化为致密的磷酸铁膜对基底进行保护。添加10%磷酸的涂层在盐雾实验和电化学实验中较其他涂层表现出了最佳的综合耐蚀性能。

关键词: 带锈涂料　磷酸　锈转化剂　低表面处理涂料盐雾实验　电化学阻抗谱

中图分类号: TG174　**文献标识码:** A　**文章编号:** 1005-4537(2016)03-0281-06

Effect of Phosphoric Acid on Corrosion Performance of Vinyl Chloride-acrylic Copolymer Coating on Rust Steel

WANG Siqi[1], ZHU Liwei[2], LIU Fuchun[1], HAN En-Hou[1], WANG Zhenyu[1], QIAN Zhouhai[2]

1. Environmental Corrosion Research Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. State Grid Zhejiang Electric Power Research Institute, Hangzhou 310014, China

Abstract: A rust converter coating, using vinyl chloride-acrylic copolymer as film-forming substance and phosphoric acid as rust converter, was prepared on a rust Q235 carbon steel. Then the influence of the mass fraction of phosphoric acid on the coating performance was studied by means of salt spray tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The reaction of phosphoric acid with the rust was examined through microscopic analysis of the surface morphology of the coating. The results showed that phosphoric acid can react with the lepidocrocite in the rust, forming a dense conversion layer on the steel. When the mass fraction of phosphoric acid in the coating is 10%, the property of the conversion layer showed better corrosion resistant performance than other coating samples with lower mass fraction of phosphoric acid.

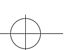
Key words: coating, phosphoric acid, rust converter, surface tolerant coating, EIS

1 前言

钢铁材料的锈蚀会影响其外观和用途,通常使用防腐蚀涂料作为防护层。为了获得优良的防护性能,涂装前需要对钢铁表面进行除锈处理,否则会由于铁锈的生长影响涂层的防腐效果。

带锈涂料是指可以在一定锈蚀的金属表面上直接施工,并获得防腐效果的涂料,按作用方式分为稳定型、渗透型和转化型[1]3 种。其中转化型带锈涂料是在成膜树脂中加入锈转化剂,可以直接涂刷在锈蚀金属表面,将铁锈转化成无害的或具有一定保护作用的络合物或螯合物,同时起到转锈和底漆的作

定稿日期: 2015-08-10
基金项目: 国家电网公司科技项目 (zdk/gw001-2012) 资助
作者简介: 王思齐,男,1988年生,硕士
通讯作者: 刘福春,E-mail: fcliu@imr.ac.cn,研究方向为腐蚀与防护
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.106



用[2]。通常使用的锈转化剂有磷酸、单宁酸和亚铁氰化钾等。Collazo等[3]通过EIS方法研究了使用磷酸单宁酸转化剂的涂料对不同条件下的钢板的作用，结果表明转化剂的加入对于非侵蚀性环境下的钢铁没有保护效果，甚至有害，但对于腐蚀环境下，或者经过预腐蚀的带锈钢板，有很好的耐蚀保护作用。Barrero等[4]证明了叔丁醇，异丙醇有利于提高锈蚀转化剂的渗透能力和附着力。用于这些锈转化涂料的成膜物质有苯丙乳液[5]、水性环氧树脂[6]和丙烯酸酯类树脂[7]等。

磷酸是常用的铁锈转化剂，可与铁锈反应形成磷化膜起保护作用。Haloflex202 (氯乙烯-丙烯酸共聚体) 适合于酸性涂料体系[8]。本文采用磷酸作为锈转化剂，Haloflex202作为成膜物质，制备了加入不同含量磷酸转化剂的带锈涂料，利用盐雾实验和电化学实验测试不同含量磷酸带锈涂料的性能，采用环境扫描电镜 (ESEM)、X射线衍射 (XRD) 和电化学等方法分析了磷酸的锈转化效果。

2 实验方法

2.1 涂料的制备

在去离子水中加入乙二醇丁醚，溶解后加入增稠剂、乳液稳定剂、润湿剂、分散剂和消泡剂搅拌均匀，投入防锈颜料三聚磷酸铝、钛白和填料沉淀$BaSO_4$，研磨至细度小于40 μm。低速搅拌条件下，向以上浆液中加入0% (质量分数)，2.5%，5%，7.5%和10%的磷酸、Haloflex 202乳液和成膜助剂，制得不同磷酸含量的5种涂料进行对比实验。具体配方如表1。

表1 涂料配方

Table 1 Coating formulation

Ingredient	Mass fraction / %
Haloflex 202	45.7
2-Butoxy ethanol	2
Aluminium triphosphate	6
Titanium dioxide	15
Precipitated barium sulfate	5
Wetting agent	0.3
Dispersing agent	0.5
Defoaming agent	0.2
Emulsion stabilizer	1
Thickening agent	0.13
Phosphoric acid	Proper fraction
Deionized water	Remainder

2.2 涂膜样板制备

将Q235钢板表面用丙酮除油后，于沈阳户外暴晒6个月，获得锈蚀Q235钢板。盐雾腐蚀样板采用尺寸为150 mm×70 mm×3 mm的锈蚀Q235钢板，电化学测试样板采用尺寸为50 mm×50 mm×3 mm的锈蚀Q235钢板。制备磷酸含量为0%，2.5%，5%，7.5%和10%的5种涂膜样板，代号分别为P0，P2.5，P5，P7.5和P10。制备方法为：清除浮锈后，在0.6 MPa条件下进行喷涂，室温下放置3~4 h后，置于50 ℃的电热鼓风干燥烘箱干燥8 h，干燥后涂膜厚度为50~60 μm。

2.3 测试与表征方法

依据国家标准GB/T 1771-2007进行盐雾实验，采用连续喷雾方式。溶液为5% (质量分数) NaCl溶液，实验温度为 (35±2) ℃。用ESEMXL30 FEG型ESEM观察涂层的微观形貌。使用DMAX/2400型XRD对涂层表面成分进行分析，CuK_α为放射源 (40 kV，100 mA)。采用273A电化学阻抗测试系统测试电化学阻抗谱 (EIS)。在开路电位下进行测量，测量频率范围为10^5~10^{-2} Hz，测量信号为幅值10 mV的正弦波。采用三电极体系电解池，辅助电极为Pt电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，涂层/基体试样为工作电极，工作电极的有效面积约为12.56 cm^2，腐蚀介质为3.5%NaCl溶液。

3 结果与讨论

3.1 转锈效果

图1是P0样板和P10样板表面的SEM像和相应的EDX谱。从EDX结果可见，与P0样板表面相比，P10样板表面可以观察到Fe的峰，P和O的含量也较P0的更多，结合后面的XRD分析，可以证明有$FePO_4$转化膜生成。

图2是对不同样板进行800 h盐雾实验后试样表面的XRD谱。可以看出，对于P0样板，表面主要是疏松的纤铁矿 (γ-FeOOH)，这是铁锈表层的主要成分；对于P2.5和P5样板，纤铁矿的峰也很明显，但已经出现了磁铁矿 (Fe_3O_4) 和Fe的磷酸盐的特征峰，这说明磷酸转化剂主要与纤铁矿进行反应[9]，反应方程式为：

$$FeOOH + H_3PO_4 \rightarrow FePO_4 + 2H_2O \quad (1)$$

P7.5和P10样板的XRD谱中，纤铁矿的特征峰相对强度明显减小，磁铁矿和铁磷酸盐的相对强度增大，说明随着磷酸含量的增加，这种转化更加完全。XRD谱的结果说明，加入磷酸可以对铁锈表面较疏松的纤铁矿进行转化形成铁锈转化膜，增强涂层的防腐性能，随着磷酸加入比例的增加，转化的比

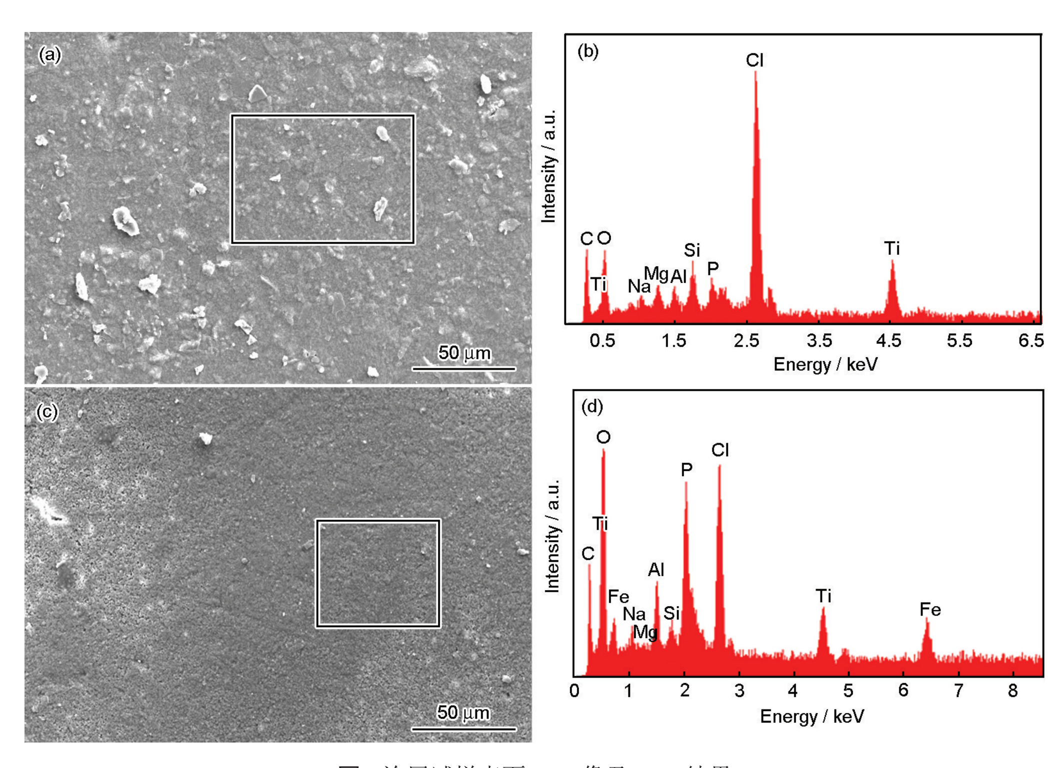


图1 涂层试样表面SEM像及EDX结果

Fig.1 SEM images (a, c) and EDX results (b, d) of the surface of P0 (a, b) and P10 (c, d) coated plates

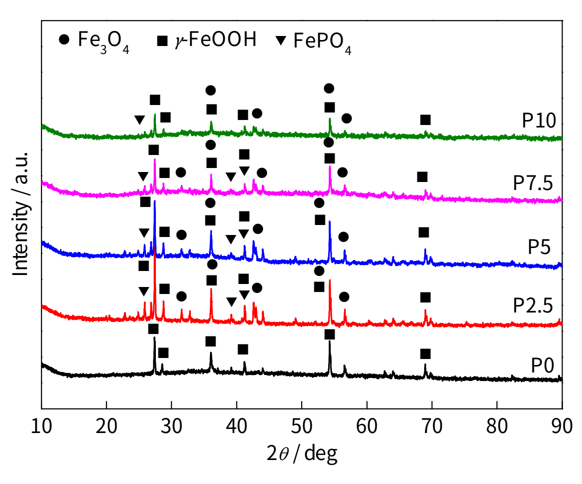


图2 800 h盐雾实验后涂层表面的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of the surfaces of coated plates after salt spray test for 800 h

例也随之增大。

3.2 盐雾实验

P0样板在盐雾实验开始100 h后即大量起泡，400 h后出现锈斑。说明在未添加磷酸时，涂膜对腐蚀的阻隔作用有限，腐蚀介质很容易通过疏松的锈层到达基体造成进一步锈蚀。P2.5样板在盐雾实验开始100 h后也有很多小泡产生。P5和P7.5样板在实验开始200 h后开始略微起泡，400 h后出现轻微点锈，而P10样板直至400 h仍未有起泡和点锈。

盐雾实验的结果说明，在磷酸含量多时，与铁锈反应形成的转化膜比较密实和连续，容易形成较好的耐蚀和阻隔效果。而磷酸含量较少时，由图2的XRD谱分析结果可知，转化剂对铁锈的转化不够完全，转化膜不够致密，初期腐蚀介质易渗入造成起泡和点锈，但在长期腐蚀环境中仍有一定的防腐蚀效果。

3.3 EIS测试结果与分析

图3是5种试样浸泡不同时间的电化学阻抗谱，其中低频阻抗模值可以代表涂层整体对腐蚀介质的屏蔽性能。可以看出，在浸泡20 h后，P0试样低频阻抗模值相对其他试样较高，但一直呈下降趋势，在浸泡200 h后仅高于P2.5试样，400 h后变为最低。P10试样低频阻抗在20 h时低于P0试样，200 h后一直远高于其他试样。P7.5试样在20 h时低频阻抗较高，但200 h后下降较明显。低频阻抗模值的变化表明，未加入磷酸的P0试样对腐蚀介质的屏蔽作用随浸泡时间增加大幅下降，而加入磷酸的P2.5，P5和P10试样随时间增加，屏蔽作用有所上升，其中P10试样增幅最大，P7.5试样在浸泡初期有较好的屏蔽作用，但随时间增加下降很快。

图4是试样在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的Nyquist图。可以看出，试样在浸泡200 h后出现了两个容抗弧特征，即存在两个时间常数，第二个时间常数说明水已渗入到涂层和金属界面，腐蚀反应发生。其中，高频部分对应涂层信息，低频部分对应金属/涂层界面腐蚀反应区信息。浸泡200 h之后，

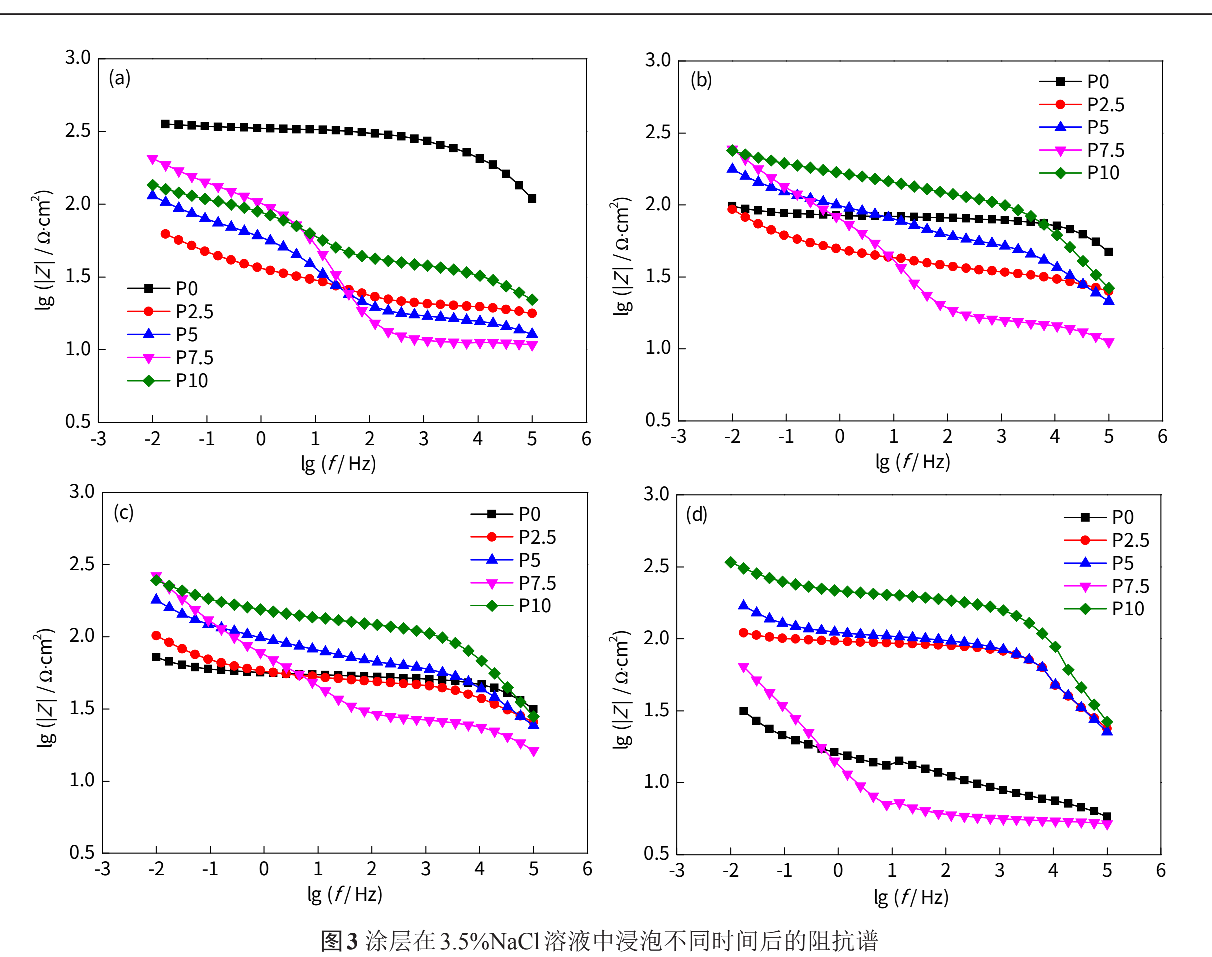


图3 涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的阻抗谱

Fig.3 Impedance plots of the coatings after immersion for 20 h (a), 200 h (b), 400 h (c) and 1000 h (d) in 3.5%NaCl solution

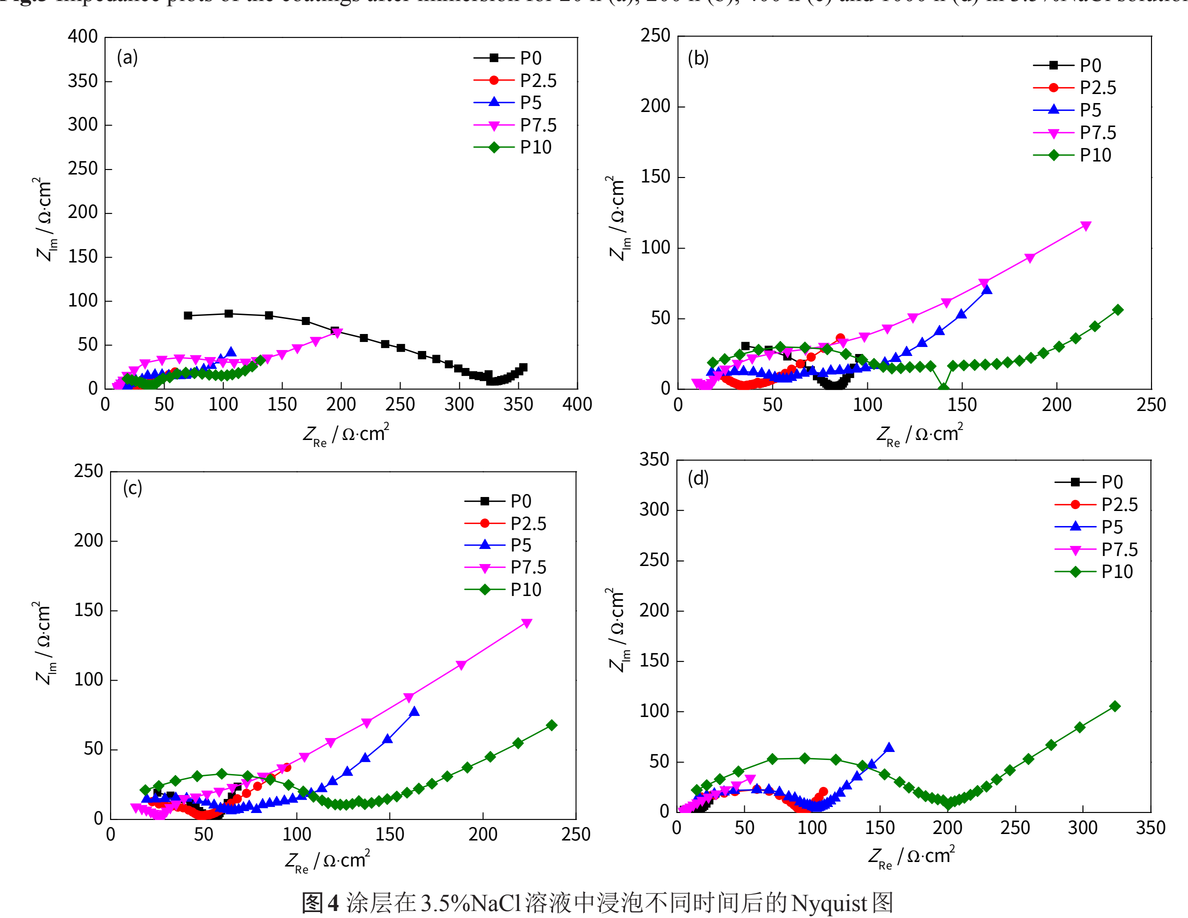


图4 涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的Nyquist图

Fig.4 Nyquist plots of the coatings after immersion for 20 h (a), 200 h (b), 400 h (c) and 1000 h (d) in 3.5%NaCl solution

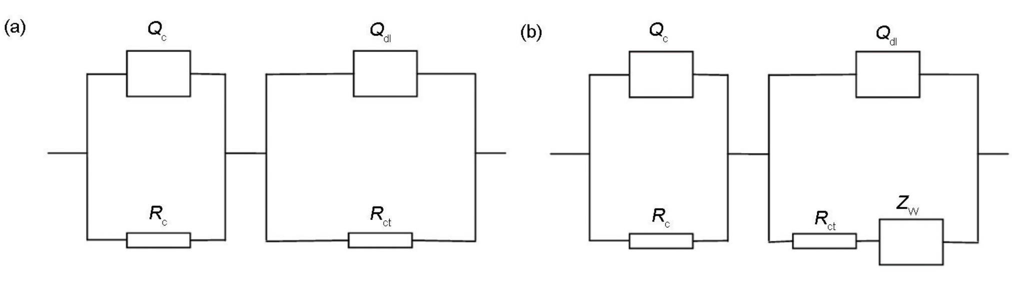


图5 等效电路图

Fig.5 Equivalent circuits for the intact coating without (a) and with (b) Warburg impedance

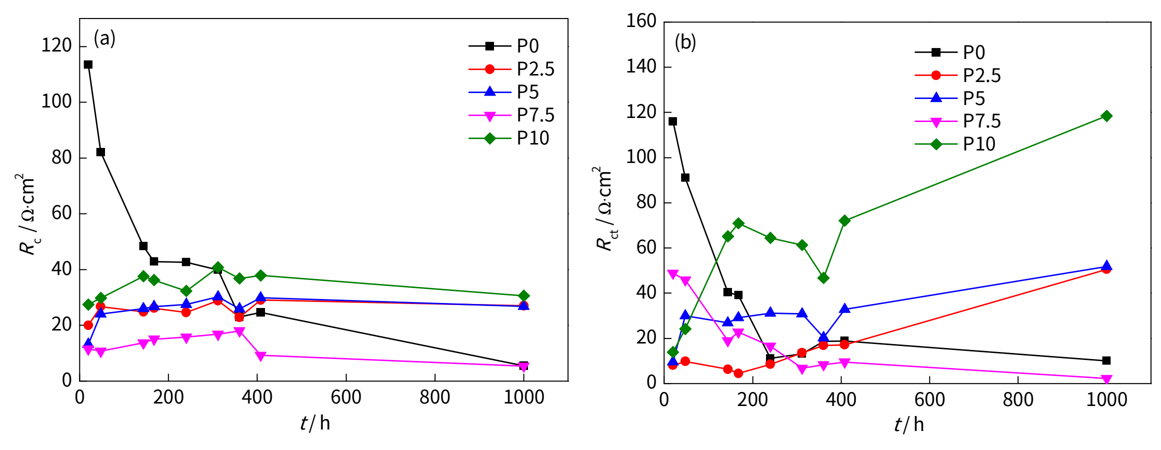


图6 试样在3.5%NaCl溶液中浸泡时涂层电阻和电荷转移电阻随时间的变化

Fig.6 Changes of coating resistance (a) and charge transfer resistance (b) of coated plates with immersion time in 3.5%NaCl solution

试样的Nyquist图均由两个容抗弧和扩散尾组成，低频扩散尾的出现表示腐蚀反应为传质过程控制，代表界面腐蚀反应的低频半圆被扩散尾所覆盖。用图5a的等效电路拟合未出现扩散尾的试样，用图5b中的等效电路拟合出现扩散尾的试样。其中，R_c代表涂层孔隙电阻，Q_c代表涂层电容，R_{ct}和Q_{dl}分别代表界面腐蚀反应的电荷转移电阻和双电层电容，Z_w为Warburg阻抗。不同时间的各试样的R_c和R_{ct}拟合结果见图6。

从R_c的拟合结果可以看出，在浸泡初期，P0试样具有最大的R_c，远超其他试样。结合SEM像可知，加入磷酸的涂料在喷涂时，部分磷酸会透过疏松的铁锈与基底接触反应，产生的H_2在涂层表面产生微孔缺陷，降低R_c。但随着时间延长，P0试样的R_c会迅速降低，说明清漆涂层在带锈基底上易受到腐蚀而破坏。其他试样在实验过程中虽然R_c较低，但一直无很大波动，说明涂层并未产生明显变化。

R_{ct}的大小反映涂层/金属界面的电化学反应中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面的转移过程的难易程度。一般认为，R_{ct}越大，金属越不易发生腐蚀。从拟合结果可以看出，浸泡初始时，P2.5，P5和P10试样的R_{ct}相差不多，而P7.5试样的R_{ct}较高，说明可以较快地形成耐蚀性好的转化膜。但随着时间延长，P2.5，P5和P10试样的R_{ct}逐渐增加，说明转化膜的腐蚀抑制作用逐渐增强，其中P10的增加程度远高于其他试样，而P7.5试样的R_{ct}随时间的延长而降低。这说明在电化学实验中的长时间盐水浸泡的腐蚀环境中，只有磷酸加入量为10%的P10试样才可以形成屏蔽作用较强的转化膜，有效抑制腐蚀作用；而P7.5试样可能由于磷酸对涂料层的破坏作用较大，而同时转化膜不够完整，保护作用不足，导致耐蚀性差。

综合盐雾实验和电化学实验结果可以看出，磷酸添加量为7.5%是一个临界点，这时的磷酸与基底反应产生H_2对漆膜的破坏作用较大，而磷酸与铁锈生成的转化膜仍不够致密，导致P7.5样板的综合性能最差。而对于磷酸加入量为10%的样板，虽然仍有H_2对漆膜的破坏作用导致初期涂层有缺陷，但对铁锈的转化彻底，形成的转化膜保护作用强。

4 结论

(1) 在所研究的一种带锈涂料中，锈转化剂磷酸可以与Q235钢的铁锈中较活泼的纤铁矿反应，将其转化为致密的$FePO_4$膜从而能对基底进行保护。

(2) 在磷酸添加量为2.5%~10%的范围内，添加10%磷酸的涂层具有最好的耐蚀性。

(3) 由于涂装过程中磷酸会渗入到基体表面并

发生反应，产生的H_2会导致涂层缺陷，因此带锈涂料需要与面漆搭配使用。

参考文献

[1] Zhang H, Sun Y L, Cheng W Y. Actuality and development of waterborne coatings for rusty iron and steel surface [J]. Chem. Adhes., 2007, 29(2): 122

(张惠, 孙玉林, 程万远. 水性带锈涂料的现状与发展 [J]. 化学与黏合, 2007, 29(2): 122)

[2] Collazo A, Nóvoa X R, Pérez C, et al. The corrosion protection mechanism of rust converters: An electrochemical impedance spectroscopy study [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(21): 6156

[3] Collazo A, Nóvoa X R, Pérez C, et al. EIS study of the rust converter effectiveness under different conditions [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 7565

[4] Barrero C A, Ocampo L M, Arroyave C E. Possible improvements in the action of some rust convters [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 1003

[5] Chen Z H, Liu W J, Chen H H, et al. Preparation of multifunctional waterborne rust-tolerant anti-rust coating [J]. Electroplat. Finish., 2013, 32(12): 68

（陈中华, 刘文杰, 陈海洪等. 水性多功能带锈防锈涂料的研制 [J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(12): 68）

[6] Xiang Y H, Zhang S. Preparation of epoxy resin primer for rusted and wetted steel surface [J]. Mater. Prot., 2014, 47(12): 52

（向永华, 张松. 一种新型带湿带锈型环氧底漆的研制 [J]. 材料保护, 2014, 47(12): 52）

[7] Liu Y X, Lv Y H, Wei S C, et al. Development of the silicone-acrylate waterborne rust-based antirusting coatings [J]. Shanghai Coat., 2014, 52(2): 1

(刘玉欣, 吕耀辉, 魏世丞等. 有机硅-丙烯酸酯水性带锈防锈涂料的研制 [J]. 上海涂料, 2014, 52(2): 1)

[8] Yang Z B, Li Y D, Shi H. Status and development trends of surface tolerant coating [J]. Electroplat. Finish., 2009, 28(1): 61

(杨振波, 李运德, 施华. 低表面处理涂料技术现状及发展趋势 [J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(1): 61)

[9] Zhao X D, Cheng Y F, Fan W, et al. Inhibitive performance of a rust converter on corrosion of mild steel [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2014, 23(11): 4102

